

BIDRAG TILL KÄNNEDOMEN OM SVAFVELSYRLIGHETENS
DUBBELSALTER OCH KOPPLADE FÖRENINGAR.

AKADEMISK AFHANDLING,

SOM MED TILLSTÅND AF VIDTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETEN I LUND

FÖR ERHÅLLANDE AF FILOSOFISK DOKTORSGRAD

TILL OFFENTLIG GRANSKNING FRAMSTÄLLES

AF

EMIL BERGLUND,

FILOS. KAND., GÖTBE., AMANUENS VID KEM. LABORATORIET,

Å KEMISKA AUDITORIET, LÖRDAGEN DEN 13 DECEMBER 1873
KL. 10 F. M.

LUND,

BERLINGSKA BOKTRYCKERIET,
1873.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552409_0075

Bekantskapen med de svafvelsyrliga salterna är, i förhållande till de urgamla underrättelserna om svafvelsyrligheten själf, att anse som temligen ny. Redan i början af århundradet finna vi dock, i strödda afhandlingar af BERTHOLLET, FOURCROY och VAUQUELIN m. fl., de första försöken till en vetenskaplig behandling af hithörande frågor. Uppmärksamheten riktades emellertid snart mera allmänt derpå, sedan man vid studiet af svafvelsyrligheten börjat göra bekantskap med de ur densamma härledda svafvelsyror; men först i början af 1830-talet är det som FORDOS och GÉLIS i sina "Memoires sur les combinaisons du soufre et de l'oxygène" ¹⁾ i ett sammanhang framlägga de första fullt noggranna underrättelserna om svafvelsyrligheten själf och några af hennes salter.

I de nämnda afhandlingarna intaga emellertid de svafvelsyrliga salterna ett ganska underordnad rum. Det är hufvudsakligen svafvelsyrlighetens förhållande till metalliskt jern och zink, som varit föremål för undersökning, och endast sådana salter, som visat sig stå i ett mera direkt sammanhang dermed, hafva blifvit närmare studerade. De första arbetena af allmän betydelse med afseende på de svafvelsyrliga salterna offentliggjordes omkring 1843 i MUSPRATTS ²⁾ och RAMMELSBERGS ³⁾ afhandlingar "Ueber die schwefligsauren Salze", och dessa kunna ännu i

¹⁾ Ann. d. Chim. VIII (ser. 3).

²⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. L och LXIV.

³⁾ Pogg. Ann. LXVII.

denna stund betraktas såsom de viktigaste källorna till vår kännedom om de nämnda föreningarna ⁴⁾).

Hvad nu särskildt beträffar de svafvelsyrliga dubbelsalterna, så erhålla också dessa i de nyssnämnda afhandlingarna sin första mera allmänna behandling. Visserligen finner man äfven tidigare enstaka uppgifter om salter af denna art, men dessa uppgifter äro, som antydt, utan någon allmänare betydelse. De arbeten, som på senare tiden blifvit utförda med afseende på de svafvelsyrliga dubbelsalterna, äro äfvenledes temligen enstaka och af mindre omfattning. Man har nästan uteslutande studerat de mera intressanta bland dem, såsom dubbelföreningarna med koppar och platina; dessa hafva dock blifvit ganska uttömmande behandlade. Emellertid torde utan tvifvel de svafvelsyrliga dubbelsalterna i allmänhet vara förtjenta af uppmärksamhet.

De kroppar, med hvilka man har anledning att närmast jämföra svafvelsyrligheten, äro kolsyra och svafvelsyra. Skälen till en jämförelse med den förre framgå ur den analoga sammansättningen och den kända öfverensstämmelse med kolet, som det 4-atomiga svaflet på andra områden visar; en sammanställning med den senare åter grundar sig derpå, att de båda syrorna innehålla samma beståndsdelar med en jämförelsevis liten olikhet i sammansättning. — Gäller jämförelsen den fria syran eller, ännu mer, de enkla salterna, ställer sig svafvelsyrligheten afgjort vid sidan af kolsyran: man kan framvisa hela serier analogt sammansatta, enkla salter af de båda syrorna. Med svafvelsyran deremot visar hon i detta fall den mest påfallande olikhet och en måhända större, än man på förhand skulle kunnat antaga. Med afseende på dubbelsalternas förhållande visar svafvelsyrligheten om möjligt ännu större skiljaktigheter från svafvelsyran, och äfven med kolsyran är analogien i detta fall ringa: sammansättningen af de fåtaliga kolsyrade dubbelsalterna finner högst sällan någon motsvarighet bland de så särdeles talrika svafvelsyrliga. — Just tillfölje af den själfständiga plats, som de svafvelsyrliga dubbelsalterna sålunda intaga, har studiet af desamma sitt särskildta intresse. De bilda en särskild grupp, för svafvelsyrligheten särdeles karakteristiska föreningar. Men äfven i ett annat afseende äro de förtjenta af uppmärksamhet. Det är i sitt nära förhållande

⁴⁾ Af de nämnda afhandlingarna torde företrädet obetingadt kunna lemnas åt Rammelsbergs. Muspratt tyckes vid sina arbeten icke så mycket hafva varit ledd af allmänt intresse för de svafvelsyrliga salterna, som af en öfverdrifven sträfvan att framhålla analogien emellan dessa och de kolsyrade. Härei ligger hufvudsakliga orsaken till hans ensidiga uppfattning och någon gång, som det synes, felaktiga uppgifter.

till de kopplade föreningarna, som de svafvelsyrliga dubbelsalterna ega sin största betydelse.

Hvilket inflytande den rationella förklaringen af kopplingen utöfvat på den moderna kemiens utveckling torde vara öfverflödigt att här närmare påpeka. Den klarare inblick i kropparnas inre byggnad, som derigenom vunnits, är ett tillräckligt bevis derpå. Med den kunskap, vi numera ega om de kopplade föreningarna, har man anledning att företrädesvis vänta uppkomsten af sådana, då man utgår från en förening af ett fleratomigt element på ett lägre mättningsstadium än det högsta. Svafvelsyrligheten är, som bekant, en förening af denna art och måhända en af dem, som ännu jemförelsevis litet blifvit studerade med afseende på förmåga att bilda kopplade föreningar. Steget från de svafvelsyrliga dubbelsalterna till de kopplade svafvelsyrliga föreningarna är emellertid icke stort. Man behöfver endast tänka sig det 4-atomiga svaflet i de förra öfvergå till 6-atomigt, utan att någon egentlig oxidation försiggår, för att erhålla den senare föreningsformen. Jemför t. ex. formlerna $R.O.SO.O.R$ (dubbelsalt) och $R.O.SO^2R$ (kopplad förening). Som man finner, stå således de svafvelsyrliga dubbelsalterna i närmaste sammanhang med de kopplade svafvelsyrliga föreningarna, och studiet af de förra erhåller just genom detta sammanhang en stor del af sitt intresse.

Af skäl, som nu i korthet blifvit antydda, har jag utfört en följd af undersökningar med afseende på de svafvelsyrliga dubbelsalterna och dermed sammanhängande frågor, och det har lyckats mig att framställa dels åtskilliga förut icke beskrifna normala dubbelsalter, dels ock några föreningar, innehållande kopplad svafvelsyrlighet. Undersökningarna äro företagna på anmodan af professor **BLOMSTRAND**, till hvilken jag står i stor tacksamhetsskuld för det välvilliga intresse, hvarmed han städse omfåttat mina arbeten.

Vid undersökningar af denna art har man att öfvervinna flerabanda vanskligheter, hvilka i allmänhet hafva sin yttersta grund i de svafvelsyrliga salternas egenkap att, isynnerhet i fuktigt tillstånd, lätt oxideras i luften. Endast undantagsvis uppträda dessa salter i så pass utbildade kristaller, att de utan svårighet kunna erhållas i fullkomligt ren och torr form. I vanliga fall erhållas de såsom kristalliniska pulver eller rent af såsom amorfa, voluminösa fällningar. Försåvidt man samtidigt skall undvika luftens oxiderande inverkan, erbjuder salternas uttvättning och torkning under sådana omständigheter ganska stora svårigheter, hvilka väl sällan fullständigt kunna öfvervinnas. Vid de analytiska bestämningarna har man sålunda att häri söka en af de viktigare felkällorna.

Med afseende på utförandet af analyserna vill jag anmärka, att i de fall, då saltet uppträdt i form af amorf fällning och likaså i ett par andra fall hafva endast relativa analyser blifvit utförda på detsamma ⁵⁾). Det vill säga: antingen hafva i samma ovägd portion salt alla tre beståndsdelarna, eller hafva i en portion två och i en annan den tredje jemte en af de förra blifvit bestämda. I båda fallen har naturligtvis vattenhalten måst lemnas utan afseende. Svafvelsyrligheten har alltid blifvit bestämd såsom svafvelsyra och till oxidationsmedel har, utom i några särskildta fall, klor blifvit använd. Detta oxidationsmedel är, enligt min erfarenhet, att föredraga framför de andra brukliga, då man vid användandet af detsamma helt och hållet kan undvika salpetersyra och salpetersyradt salt, hvilka ämnen, som bekant, medföra sina olägenheter vid den följande svafvelsyrebestämningen ⁶⁾). Ammoniakhalten har på vanligt sätt blifvit bestämd genom saltets kokning med kalilut och den bildade ammoniakgasens absorbtion i klorvätesyra. Den derpå följande klorammoniumbestämningen har utförts direkt genom försigtig afdunstning på vattenbad. De öfriga, i salterna ingående, beståndsdelarna hafva blifvit bestämda i enlighet med brukliga metoder, hvilka i den speciella redogörelsen skola antydas.

A. Svafvelsyrliga dubbelsalter.

De i det följande närmare beskrifna svafvelsyrliga dubbelsalterna äro, såsom redan blifvit antydt, i allmänhet olösliga eller åtminstone mycket svårlösliga i vatten. I svafvelsyrlighet äro de deremot alla lösliga. Deras beständighet är i allmänhet icke stor. Af vatten äro de, oftast redan vid vanlig temperatur, i någon mån sönderdelbara och vid kokhetta sönderfalla de regelbundet i surt svafvelsyrligt alkali och antingen basiskt dubbelsalt eller basiskt svafvelsyrligt salt af den ingående tunga

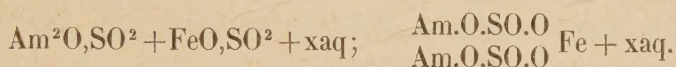
⁵⁾ Relativa analyser hafva endast blifvit utförda på salter, som visat sig särdeles lätt oxiderbara i luften, d. v. s. på sådana, som man icke kunnat hoppas att utan alltför många omständigheter erhålla i ren och torr form. Under sådana förhållanden har jag trott den relativa analysen vara att föredraga, enär en möjligen börjad oxidation i dessa fall varit utan inflytande på analys af detta slag, då den deremot skulle kunnat verka vilseledande på den absoluta.

⁶⁾ Man har mot användandet af klor såsom oxidationsmedel för svafvelsyrlighet anmärkt, att den under oxidationen bildade klorvätesyran skulle utdrifva svafvelsyrligheten alltför hastigt för att densamma skulle hinna att fullständigt oxideras. Enligt min erfarenhet undvikas lätt denna olägenhet derigenom, att man före oxidationen tillsätter en quantitet vatten, tillräckligt stor för den möjligen frigjorda svafvelsyrlighetens absorbtion.

metalloxiden. Vid upphettning i torr form visa de sig äfvenledes ganska obeständiga. Detta gäller naturligtvis i första rummet ammoniumoxiddubbelsalterna, på hvilka fördenskull någon direkt vattenbestämning icke blifvit utförd. Kali- och natron-dubbelsalterna bibehålla sig ännu vid omkring 150°, vid hvilken temperatur de fullständigt förlora sitt kristallvatten, osönderdelade. Sönderdelning tyckes emellertid inträda vid endast obetydligt högre temperatur.

Ett par anmärkningar af allmänare art med afseende på de svafvelsyrliga dubbelsaltarnas sammansättning skola anföras efter den nu följande närmare redogörelsen för dessa salter.

I. Svafvelsyrlig ammoniumoxid-jernoxidul.



Om man till en oxidfri lösning af ett jernoxidulsalt ⁷⁾ sätter ammoniak, tills den först bildade oxidulfällningen upplöses, så bildas, om lösningen neutraliseras med svafvelsyrlighet, en otydligt kristallinisk, nästan färglös, fällning, som dock snart, tillfölje af oxidation, antager en brunaktig färg. Fällningen, som befrias från sin moderlut genom dekantering och hastig pressning mellan linne, har vid analys befunnits vara ett dubbelsalt, sammansatt enligt ofvanstående formel. Då saltet, af lätt insedda skäl, med stor begärlighet upptager syre ur luften, har jag icke tilltrött mig att utan alltför många omständigheter framställa detsamma i fullkomligt torr form. Jag har derföre endast utfört relativa analyser på detsamma.

Anal. I: En portion af saltet gaf 1,045 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,190 gr. FeO^3 , motsvarande 0,287 gr. SO^2 och 0,171 gr. FeO . En annan portion gaf 0,386 gr. AmCl och 0,290 gr. FeO^3 motsvarande 0,179 gr. Am^2O och 0,264 gr. FeO .

Hänförs nu de olika beståndsdelarnas mängder till samma, t. ex. till sistnämnda, mängd af FeO , så blir det inbördes vigtsförhållandet beståndsdelarna emellan: $\text{Am}^2\text{O} = 0,179$ gr., $\text{SO}^2 = 0,438$ gr., och $\text{FeO} = 0,264$ gr. Summa: 0,878 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf 2,240 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,388 gr. FeO^3 , motsvarande 0,615 gr. SO^2 och 0,349 gr. FeO . En annan portion gaf 0,205 gr. AmCl och 0,160 gr. FeO^3 , motsvarande 0,100 gr. Am^2O och 0,144 gr. FeO .

⁷⁾ Bäst användes dubbelsaltet svafvelsyrad ammoniumoxid-jernoxidul, såsom varande jämförelsevis beständigt mot oxidation.

Hänförla till den förslnämnda FeO-mängden blifva beståndsdelarnas inbördes vigtsförhållande: $\text{Am}^2\text{O} = 0,242$ gr., $\text{SO}^2 = 0,645$ gr. och $\text{FeO} = 0,349$ gr. Summa: 1,206 gr.

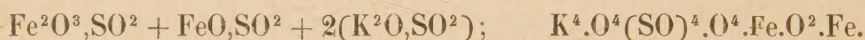
Oafsedt saltets möjligen vattenhalt är således dess procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt			1	2	Medium
Am^2O	52,00	20,63	20,39	20,07	20,23
2SO^2	128,00	50,80	49,89	50,99	50,44
FeO	72,00	28,57	29,72	28,94	29,33
	252,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Såsom den alltför höga FeO-halten och den jämförelsevis låga Am^2O - och SO^2 -halten antyda, har saltet, tillfölje af uttvättning, redan börjat öfvergå till basiskt.

I sammanhang med redogörelsen för detta salt vill jag anmärka, att otvifvelaktigt också dubbelsalter mellan svafvelsyrlig jernoxidul och svafvelsyrligt kali och natron existera. Om man nämligen till lösningen af ett jernoxidulsalt ⁸⁾ sätter en lösning af svafvelsyrligt kali eller natron, så bildas i förra fallet genast och i senare fallet vid lindrig uppvärmning nästan färglösa, amorfa fällningar. Analyserna på desamma hafva endast ledt till det resultat, att dessa fällningar äro verkliga dubbelsalter, fastän, som det synes, af ringa beständighet.

II. Basisk svafvelsyrlig kali-jernoxidul-oxid (?) ⁹⁾.



Neutralt svafvelsyrligt kali förorsakar i ej alltför utspädda lösningar af jernoxid-salter en tjock, rödbrun fällning. Denna fällning, hvars uppkomst beledsagas af svafvelsyrlighetsutveckling ¹⁾, är utan tvifvel att anse såsom ett basiskt svafvelsyrligt

⁸⁾ I detta fall får man naturligtvis icke använda det förutnämnda dubbelsaltet svafvelsyrad ammoniumoxid-jernoxidul, ty i sådant fall består den uppkommande fällningen hufvudsakligen af svafvelsyrlig ammoniumoxid-jernoxidul.

⁹⁾ Basiska svafvelsyrliga dubbelsalter innehållande jernoxid och kali äro förut framställda af Muspratt och Koene. Oafsedt vattenhalten är equivalentformeln för den förres salt $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^2 + 2(\text{KO}, \text{SO}^2)$ och för den senares $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{SO}^2 + \text{KO}, 2\text{SO}^2$. Den sistnämnda formeln framställer saltet, oegentligt nog, såsom ett dubbelsalt af *basisk* svafvelsyrlig jernoxid och *svart* svafvelsyrligt kali. Atomformeln för Muspratts salt blir $\text{K}^3, \text{O}^3, (\text{SO})^3, \text{O}^3, \text{FeO}, \text{O}, \text{K}$ och för Koenes $\text{K}^2, \text{O}^2, (\text{SO})^2, \text{O}^2, \text{FeO}, \text{O}^2, \text{SO}$.

¹⁾ Denna svafvelsyrlighetsutveckling märkes naturligtvis icke, om man på en gång tillsätter en större mängd svafvelsyrligt kali, alldenstund den frigjorda svafvelsyrligheten i sådant fall genast upptages af det öfverskjutande svafvelsyrliga alkaliet.

jernoxidsalt. Dess närmare sammansättning har emellertid, tillfölje af dess ringa beständighet, icke kunnat bestämmas. — Låter man denna fällning stå tillsamman med ett öfverskott af svafvelsyrligt kali eller bättre, om man till en någorlunda koncentrerad lösning af svafvelsyrligt kali under flitig omröring sätter en utspädd lösning af ett jernoxidsalt, så bildas ett olösligt, gult ämne, hvilket i flera yttre afseenden skiljer sig från den förutnämnda fällningen. Det uttvättas medelst dekantering och pressas mellan linne, efter hvilken operation dess färg, antagligen genom oxidation, har öfvergått till rödgul.

Såsom redan omständigheterna vid dess förstnämnda framställningsmetod antyda, är kroppen ett basiskt salt. Tillfölje af dess obeqväma form hafva endast relativa analyser blifvit utförda på detsamma.

Analyserna stämma icke öfverens med någon antaglig formel för jernoxid-kali-dubbelsalt. Deremot blir öfverensstämmelsen ganska tillfredsställande, om i saltet, utom jernoxid och kali, äfven antages jernoxidul. Med ledning af analyserna finner man nämligen lätt, att saltet på 3 at. (3 eqv.) Fe innehåller 4 mol. (4 eqv.) SO^2 och 2 mol. (2 eqv.) K^2O . Under sådana förhållanden blir den enda antagliga formeln den ofvannämnda.

Anal. I: En portion af saltet gaf 0,599 gr. FeO^3 , 2,460 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,874 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,579 gr. Fe^3O^4 , 0,676 gr. SO^2 och 0,471 gr. K^2O . Summa: 4,726 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf 0,447 gr. FeO^3 , 1,781 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,640 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,432 gr., Fe^3O^4 , 0,489 gr. SO^2 och 0,346 gr. K^2O . Summa: 4,267 gr.

Anal. III: En portion af saltet gaf 0,202 gr. FeO^3 , 0,776 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,292 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,195 gr. Fe^3O^4 , 0,213 gr. SO^2 och 0,158 gr. K^2O . Summa: 0,566 gr.

Procentiska sammansättningen blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
Atomvigt			1	2	3	Medium
$2\text{K}^2\text{O}$	188,40	27,85	27,29	27,31	27,92	27,51
4SO^2	256,00	37,85	39,16	38,59	37,63	38,46
Fe^3O^4	232,00	34,30	33,55	34,10	34,45	34,03
	676,40	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

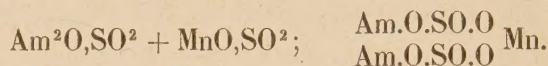
Till de olika analyserna har användts salt af olika beredningar.

Giltigheten af ofvanstående formel motsäges ingalunda deraf, att saltet enligt densamma skulle komma att samtidigt innehålla jernoxid och -oxidul, ty svafvel-

syrliga salter af denna art äro redan förut framställda. För öfrigt är det bekant, att svafvelsyrlighet har förmåga att reducera jernoxid till oxidul. Jag kan emellertid icke ensamt på grund af de hittills gjorda undersökningarna anse formeln riktighet såsom fullkomligt konstaterad.

I sammanhang härmed vill jag omnämna, att svafvelsyrligt natron i en lösning af jernoxidsalt frambringar en fällning, till utseendet fullkomligt liknande den, som svafvelsyrligt kali till en början förorsakar. Denna fällning är emellertid löslig i öfverskott af svafvelsyrligt natron till en mörkbrun vätska. Vid afdunstning afsätter sig ur densamma, förutom natronsalter, ett rödbrunt ämne, liknande den ursprungliga fällningen, hvars natur jag dock icke närmare undersökt.

III. Svafvelsyrlig ammoniumoxid-manganoxidul.



Detta dubbelsalt framställes bäst derigenom, att man till en lösning af svafvelsyrlig ammoniumoxid sätter en dylik af ett manganoxidulsalt i små portioner och under flitig omröring. Saltet utfaller då i form af ett hvitt kristalliniskt pulver. Det bildas också under andra liknande förhållanden, men är dock ganska svårt att erhålla fullkomligt fritt från mekaniskt inblandad svafvelsyrlig manganoxidul. Dess framställning måste därför ske med omsorg. Äfven dess uttvättning måste handhafvas med försigtighet, alldenstund saltet jemförelsevis lätt sönderdelas af vatten.

Resultatet af analyserna är följande:

Anal. I: 0,760 gr. af saltet gaf 4,380 gr. $\text{Ba.O}^2\text{SO}^2$ och 0,240 gr. Mn^3O^4 , motsvarande 0,379 gr. SO^2 och 0,223 gr. MnO . 0,485 gr. gaf 0,499 gr. AmCl , motsvarande 0,097 gr. Am^2O .

Anal. II: 0,644 gr. af saltet gaf 4,420 gr. $\text{Ba.O}^2\text{SO}^2$ och 0,496 gr. Mn^3O^4 , motsvarande 0,308 gr. SO^2 och 0,482 gr. MnO . 0,524 gr. gaf 0,244 gr. AmCl , motsvarande 0,403 gr. Am^2O .

Procentiska sammansättningen blir fördenskull:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt			1	2	Medium
Am^2O	52,00	20,72	20,00	49,66	49,83
2SO^2	128,00	50,99	49,99	50,44	50,20
MnO	71,00	28,29	29,34	29,79	29,57
	<u>251,00</u>	<u>100,00</u>	<u>99,33</u>	<u>99,86</u>	<u>99,60</u>

Den alltför höga manganoxidulhalten antyder en börjande öfvergång till basiskt salt.

IV. Basisk svafvelsyrlig kali-kromoxid ²⁾).



Neutralt svafvelsyrligt kali förorsakar i en lösning af ett kromoxidsalt till en början ingen märkbar reaktion. Men låter man de blandade lösningarna af de båda salterna stå tillsammans under någon tid, så afsätter sig derur en grön, voluminös fällning. För att befrias från sin moderlut uttvättas fällningen så hastigt som möjligt på silduk och pressas hårdt mellan linne. Hennes sammansättning har vid analys visat sig vara i enlighet med ofvanstående formel. Då detta salt vid behandling med vatten visat sig vara obeständigare än de flesta andra svafvelsyrliga dubbelsalterna, måste dess uttvättning ske med försigtighet.

Anal. I: En portion af saltet gaf 0,220 gr. CrO^3 , 0,695 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,258 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,220 gr. CrO^3 , 0,494 gr. SO^2 och 0,440 gr. K^2O . Summa: 0,554 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf 0,422 gr. CrO^3 , 0,365 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,443 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,422 gr. CrO^3 , 0,400 gr. SO^2 och 0,077 gr. K^2O . Summa: 0,299 gr.

Anal. III: En portion af saltet gaf 0,420 gr. CrO^3 , 4,282 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,474 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,420 gr. CrO^3 , 0,352 gr. SO^2 och 0,255 gr. K^2O . Summa: 4,027 gr.

Sålunda blir saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
Atomvigt			1	2	3	Medium
K^2O	94,20	25,44	25,44	25,75	24,83	25,33
2SO^2	128,00	34,12	34,66	33,45	34,27	34,13
CrO^3	152,96	40,77	39,93	40,80	40,90	40,54
	<u>375,16</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Till de olika analyserna har användts salt af olika beredningar.

I sammanhang med det nu omnämnda kan såsom en egenhet förtjena anmärkas, att nyss fällt kromoxidhydrat är till ganska betydlig mängd lösligt i neutralt svafvelsyrligt alkali. Den gröna lösningen stelnar vid långsam afdunstning till ett ganska fast grönt gelé.

²⁾ Den kromoxiden nära stående lerjorden ger äfvenledes basiska svafvelsyrliga dubbelsalter. Svafvelsyrligt kali och natron förorsaka i lerjordsalternas lösningar mjölkhvita fällningar, hvilka utan tvifvel äro att betrakta som basiska dubbelsalter. Oaktadt talrika försök, har jag emellertid icke kunnat påvisa någon fullt konstant sammansättning hos desamma.

V. Svafvelsyrlig ammoniumoxid-koboltoxidul ³⁾.



Detta dubbelsalt uppkommer såsom en rödviolett fällning, om man till lösningen af ett koboltoxidulsalt sätter neutral svafvelsyrlig ammoniumoxid. Det erhålles i en mera kompakt och tillfölje deraf beqvämare form, om fint pulveriserad, ättiksyrad koboltoxidul skakas med en lösning af svafvelsyrlig ammoniumoxid, tills det afskilda dubbelsaltet erhåller en fullkomligt likformig, violett färg, d. v. s. tills hvarje spår af oförändrad, ättiksyrad koboltoxidul försvunnit. Efter båda metoderna framställt, har dubbelsaltet formen af ett violett, otydligt kristalliniskt pulver. Dess uttvättning och isynnerhet torkning erbjuder redan derföre svårigheter. Då nu här till kommer, att det vid torkning med stor hårtighet och under betydande värmeutveckling oxideras i luften (se sid. 20), har jag uppgifvit att bestämma dess vattenhalt.

Anal. I: En portion af saltet gaf 1,590 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,554 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,437 gr. SO^2 och 0,268 gr. CoO . En annan portion gaf 0,277 gr. AmCl och 0,420 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,135 gr. Am^2O och 0,203 gr. CoO .

Hänfödda till den förstnämnda CoO -halten blifva sålunda de olika beståndsdelarnas inbördes mängder: $\text{CoO} = 0,268$ gr., $\text{SO}^2 = 0,437$ gr. och $\text{Am}^2\text{O} = 0,178$ gr. Summa: 0,883 gr.

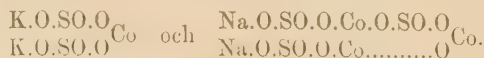
Anal. II: En portion af saltet gaf 1,478 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,540 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,406 gr. SO^2 och 0,247 gr. CoO .

Enligt föregående analys innehåller saltet på 0,135 gr. Am^2O , 0,203 gr. CoO .

Sammanställas dessa båda försök, så blifva beståndsdelarnas inbördes mängder, beräknade på den förra CoO -halten:

$\text{CoO} = 0,247$ gr., $\text{SO}^2 = 0,406$ gr. och $\text{Am}^2\text{O} = 0,164$ gr. Summa: 0,817 gr.

³⁾ Svafvelsyrliga dubbelsalter af koboltoxidul med kali och natron äro framställda af Schultze (Zeitschrift f. Ch. 1865). Kalisaltets equivalentformel är $\text{KOSO}^2 + \text{CoO}, \text{SO}^2$ och natronsaltets $\text{NaO}, \text{SO}^2 + 3\text{CoO}, 2\text{SO}^2$. De motsvarande atomformlerna blifva:

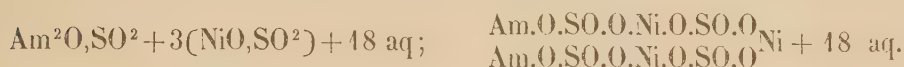


Saltets procentiska sammansättning blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
Am ² O	52,00	20,39	20,16	20,07	20,12
2SO ²	128,00	50,20	49,49	49,70	49,59
CoO	75,00	29,41	30,35	30,23	30,29
	<u>255,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Såsom analyserna antyda har saltet, tillfölje af uttvättningen, redan börjat sönderdelas.

VI. Svafvelsyrlig ammoniumoxid-nickeloxidul.



Detta dubbelsalt utkristalliserar ur de blandade lösningarna af svafvelsyrlig ammoniumoxid och ett nickeloxidulsalt. Det kristalliserar i ganska väl utbildade, rosettformigt grupperade, gröna nålar. Lösligheten och den deraf beroende kristallisationsförmågan är större, än hos något annat af de här omnämnda dubbelsalterna.

Anal. I: 0,710 gr. af saltet gaf 0,187 gr. NiO och 0,770 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,187 gr. NiO och 0,212 gr. SO². 0,596 gr. gaf 0,072 gr. AmCl, motsvarande 0,035 gr. Am²O.

Anal. II: 0,592 gr. af saltet gaf 0,158 gr. NiO och 0,642 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,158 gr. NiO och 0,176 gr. SO².

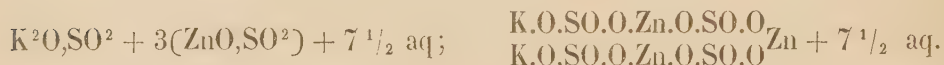
Om förlusten räknas som kristallvatten, blir sålunda saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
Am ² O	52,00	6,07	5,87		5,87
4SO ²	256,00	29,87	29,86	29,73	29,79
3NiO	225,00	26,25	26,34	26,69	26,52
18H ² O	324,00	37,81	37,93		37,82
	<u>857,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>

Detta dubbelsalt är till sin sammansättning fullkomligt analogt med ett af Ram-melsberg framställt magnesia-ammoniumoxid-dubbelsalt, hvars formel är Am²O,SO² + (3MgO,SO²) + 18aq. Salterna äro troligen också isomorfa.

Med afseende på sammansättningen af det svafvelsyrliga dubbelsaltet med ammoniumoxid skiljer sig sålunda nickeloxidulen från de honom närstående oxiderna och ställer sig vid sidan af magnesia, med hvilken han också delar obenägenheten att bilda dubbelsalt med svafvelsyrligt kali och natron.

VII. Svafvelsyrlig kali-zinkoxid.



Svafvelsyrligt kali förorsakar i en någorlunda koncentrerad lösning af zinkklorid en hvit fällning, möjligen af svafvelsyrlig zinkoxid. Denna fällning löses lätt i öfverskott af fällningsmedlet, och ur den klara lösningen afsätter sig snart ofvan nämnda dubbelsalt i form af ett hvitt kristalliniskt pulver.

Fastän saltet visat sig ganska obeständigt vid behandling med vatten, medgifver dock dess kristalliniska form en ganska tillfyllestgörande tvättning och torkning af detsamma.

Anal. I: 1,042 gr. af saltet gaf 0,334 gr. ZnO och 1,284 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,334 gr. ZnO och 0,352 gr. SO². 1,265 gr. gaf 0,306 gr. K².O².SO², motsvarande 0,465 gr. K²O. 1,425 gr., torkadt vid 150°, förlorade i vikt 0,211 gr.

Anal. II: 1,975 gr. af saltet gaf 0,655 gr. ZnO och 2,520 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,655 gr. ZnO och 0,692 gr. SO².

Saltets procentiska sammansättning blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvikt		1	2	Medium
K ² O	94,20	42,93	43,04		43,04
4SO ²	256,00	35,45	34,78	35,04	34,91
3ZnO	243,48	33,39	33,00	33,46	33,08
7½ H ² O	135,00	48,53	48,76		48,76
	728,38	100,00	99,58		99,79

Af skäl, som framdeles (sid. 47) skola omnämnas, har jag föredragit vattenhalten 7½ aq. framför t. ex. 8aq, hvilken, ensamt på grund af analysen, kunde vara lika berättigad.

VIII. Svafvelsyrlig natron-zinkoxid.



Ur de blandade lösningarna af zinkklorid och svafvelsyrligt natron utfaller ett hvitt, kristalliniskt, ämne, hvilket likväl icke är ett dubbelsalt, utan endast svafvelsyrlig zinkoxid. Vid lindrig uppvärmning löses denna lätt i svafvelsyrligt natron, och vid börjande afsvahning afsätter sig ur lösningen ett hvitt, delvis kristalliniskt ämne, som visat sig vara en blandning af basiskt zinksalt och ofvannämnda dubbelsalt. För att erhålla dubbelsaltet rent måste man vidtaga det försigtighetsmått att filtrera lösningen, så snart allt basiskt salt afsatt sig, d. v. s. sedan temperaturen sjunkit till 45° à 20° öfver vanlig värmegrad. Ur filtratet utkristalliserar rent dubbelsalt. Kristallerna äro små och korniga, men tillräckligt utbildade för att kunna erhållas fullkomligt rena. De äro ej utan sönderdelning lösliga i vatten.

Anal. I: 0,765 gr. af saltet gaf 0,267 gr. ZnO och 1,023 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,267 gr. ZnO och 0,284 gr. SO². 1,340 gr. gaf 0,273 gr. Na².O².SO², motsvarande 0,449 gr. Na²O. 0,557 gr., torkadt vid 450°, förlorade i vikt 0,407 gr.

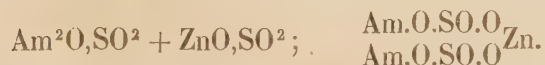
Anal. II: 4,745 gr. af saltet gaf 0,608 gr. ZnO och 2,347 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,608 gr. ZnO och 0,645 gr. SO².

Saltets procentiska sammansättning blir fördenskull:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvikt		1	2	Medium
Na ² O	62,00	8,94	8,88		8,88
4SO ²	256,00	36,77	36,73	36,96	36,84
3ZnO	243,48	34,93	34,90	34,84	34,87
7½ H ² O	135,00	49,39	49,24		49,24
	<u>696,48</u>	<u>400,00</u>	<u>99,72</u>		<u>99,80</u>

I detta fall visar analysen med full bestämdhet på vattenhalten 7½ aq.

IX. Svafvelsyrlig ammoniumoxid-zinkoxid.



Svafvelsyrlig ammoniumoxid förhåller sig till zinkklorid på samma sätt som svafvelsyrligt natron. Man erhåller sålunda, om lösningar af dessa ämnen blandas, i första hand svafvelsyrlig zinkoxid, hvilken vid fortsatt inverkan af svafvelsyrlig

ammoniumoxid öfvergår till dubbelsalt. Man har dock i detta fall svårare att erhålla dubbelsaltet fritt från inblandadt basiskt salt och svafvelsyrlig zinkoxid. Bäst framställes det derigenom, att en lösning af zinkklorid försättes med klorammonium och ammoniak i öfverskott och lösningen neutraliseras med en rask ström af svafvelsyrlighet. Dubbelsaltet afsätter sig då på kärlets väggar och botten i form af en fint kristallinisk skorpa. Man får äfven vid denna framställningsmetod tillse, att dubbelsaltet icke förorenas af svafvelsyrlig zinkoxid. Man gör fördenskull bäst uti att inleda svafvelsyrlighet i något större mängd, än som fordras för lösningens neutralisering.

Anal. I: 0,539 gr. af saltet gaf 0,170 gr. ZnO och 0,964 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,170 gr. ZnO och 0,265 gr. SO². 0,691 gr. gaf 0,270 gr. AmCl, motsvarande 0,134 gr. Am²O.

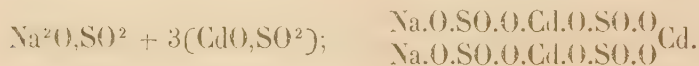
Anal. II: 0,821 gr. af saltet gaf 0,250 gr. ZnO och 1,460 gr. Ba.O².SO², motsvarande 0,250 ZnO och 0,404 gr. SO². 0,703 gr. gaf 0,279 gr. AmCl, motsvarande 0,136 gr. Am²O.

Saltets procentiska sammansättning blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt			1	2	Medium
Am ² O	52,00	19,92	18,96	19,35	19,16
2SO ²	128,00	49,03	49,17	48,84	49,01
ZnO	81,06	31,05	31,54	30,45	30,99
	261,06	100,00	99,67	98,64	99,16

Saltet är till sin sammansättning fullkomligt analogt med ett af SCHÜLER ⁴⁾ framställt kadmiumoxid-ammoniumoxidsalt af formeln Am²O.SO² + CdO.SO².

X. Svafvelsyrlig natron-kadmiumoxid.



Svafvelsyrligt natron ger i en lösning af ett kadmiumoxidsalt en hvit fällning, troligen af svafvelsyrlig kadmiumoxid, hvilken löses i öfverskott af fällningsmedlet. Efter en stund afsätter sig ur lösningen ofvannämnda dubbelsalt såsom ett fint kristalliniskt pulver. Torkningen af detsamma medför någon olägenhet, alldenstund saltet i fuktigt tillstånd har egenskapen att baka sig samman till en degig massa.

⁴⁾ Ann. d. Chem. LXXXVII.

Anal. I: 0,392 gr. af saltet gaf 0,238 gr. CdS, 0,523 gr. Ba.O².SO² och 0,087 gr. Na².O².SO², motsvarande 0,212 gr. CdO, 0,144 gr. SO² och 0,038 gr. Na²O.

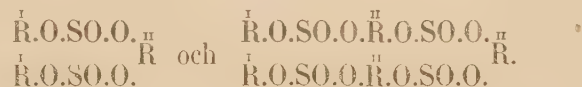
Anal. II: 0,502 gr. af saltet gaf 0,309 gr. CdS, 0,663 gr. Ba.O².SO² och 0,102 gr. Na².O².SO², motsvarande 0,275 gr. CdO, 0,182 gr. SO² och 0,045 gr. Na²O.

Saltets procentiska sammansättning blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt			1	2	Medium
Na ² O	62,00	8,83	9,69	8,96	9,32
4SO ²	256,00	36,47	36,73	36,25	36,49
3CdO	384,00	54,70	54,08	54,78	54,43
	<u>702,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,50</u>	<u>99,99</u>	<u>100,24</u>

Anmärkningsvärdt är, att ett motsvarande kalidubbelsalt icke tyckes existera.

Sammanställa vi de nu beskrifna neutrala ⁵⁾ svafvelsyrliga dubbelsalternas formler, så finna vi, att dessa gruppera sig under tvenne typer: R²O,SO² + RO,SO² och R²O,SO² + 3(RO,SO²), eller atomistiskt



Enligt de förstnämnda typerna innehålla således dubbelsalterna på en eqv. alkaliskt antingen en eller tre, eller i allmänhet ett udda antal eqv. af det tunga metallsaltet; och enligt de sistnämnda på två at. 4-atomig metall (eller ammonium) antingen en eller tre, eller i allmänhet ett udda antal atomer af den 2-atomiga metallen. De atomistiska typerna angifva dessutom såsom gemensamt för alla salter af denna art, att midtelpunkten i deras molekul intages af en 2-atomig metallisk atom ⁶⁾. Detta

⁵⁾ De basiska salterna tagas här icke med i räkningen, fastän möjligen den i det följande omnämnda regeln, med en något allmänare form, också skulle kunna tillämpas på desamma.

⁶⁾ Funnos svafvelsyrliga dubbelsalter med ett jemnt antal atomer 2-atomig metall på två atomer alkalimetall, så blefve förhållandet tydligen ett annat. Midtelpunkten i molekulen

skulle då komma att intagas af en thionylradikal t. ex. $\begin{array}{c} \overset{\cdot}{\text{R}}.\text{O}.\text{SO}.\text{O}.\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}.\text{O} \\ \overset{\cdot}{\text{R}}.\text{O}.\text{SO}.\text{O}.\overset{\cdot\cdot}{\text{R}}.\text{O} \end{array} \text{SO}.$

förhållande skulle visserligen kunna betraktas såsom en tillfällighet, men man vill gerna i en dylik öfverensstämmelse mellan jämförelsevis olikartade kroppar se uttrycket af, om icke en lag, så åtminstone en regel. Granska vi förhållandet med afseende på de förut framställda svafvelsyrliga dubbelsalter, som innehålla 4- och 2-atomig metall (verkande med enkel atom), så finna vi regeln i de allra flesta fall ega sin tillämpning. Något enstaka undantag gifves väl, såsom t. ex. det af PÉAN DE SAINT-GILLES framställda dubbelsaltet svafvelsyrlig qvicksilfveroxid-natron⁷⁾ $\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}^2 + 2(\text{HgO}, \text{SO}^2)$; men dessa undantag visa äfven i andra afseenden afvikande egenskaper⁸⁾. Med afseende på sammansättningen af de svafvelsyrliga dubbelsalter, hvilka samtidigt innehålla 4- och 2-atomig metall (verkande med enkel atom), kan sålunda den regeln uppställas, att *desamma innehålla ett udda antal atomer af den 2-atomiga metallen på två atomer af den 1-atomiga*.

Med afseende på dubbelsalternas kristallvattenhalt kan göras en anmärkning af något allmänare intresse. Det visar sig nämligen, att det svafvelsyrliga alkalits förenig med den svafvelsyrliga, tunga metalloxiden till ett dubbelsalt i de flesta fall icke utöfvar något inflytande på vattenhalten hos det tunga metallsaltet, eller med andra ord, att dubbelsaltets vattenhalt i de flesta fall är lika med det ingående tunga metallsaltets, räknad så många gånger som det senare saltet i det förra ingår. Förhållandet synes måhända bäst med användande af equivalentformler. Fullständiga equivalentformeln för t. ex. svafvelsyrlig nickeloxidul är: $\text{NiO}, \text{SO}^2 + 6\text{aq}$ och för dubbelsaltet svafvelsyrlig nickeloxidul-ammoniumoxid: $\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2 + 3(\text{NiO}, \text{SO}^2) + 18\text{aq}$. Denna senare formel kan äfven skrivas: $\text{Am}^2\text{O}, \text{SO}^2 + 3(\text{NiO}, \text{SO}^2 + 6\text{aq})$, af hvilken formel synes, att den svafvelsyrliga nickeloxidulen ingår i dubbelsaltet med sin vattenhalt oförändrad. Dubbelsalterna svafvelsyrlig ammoniumoxid-manganoxidul och svafvelsyrlig ammoniumoxid-zinkoxid göra dock undantag från denna regel. Med afseende på de förut bekanta svafvelsyrliga dubbelsalterna af samma art, som de ifrågavarande, visar sig regeln i allmänhet vara gällande.

I sammanhang härmed vill jag omnämna skälen — de anförda analyserna obekräfnade — för vattenhalten $7\frac{1}{2}\text{aq}$ i dubbelsaltet svafvelsyrlig kali-zinkoxid.

⁷⁾ Comptes rend. XXXIV. I detta fall gifves dock äfven ett dubbelsalt af formeln $\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}^2 + \text{HgO}, \text{SO}^2$, hvilket företrädesvis lätt bildas och till hvilket det ofvannämnda dubbelsaltet lätt öfvergår.

⁸⁾ Det i den följande framställningen (not. sid. 27) beskrifna dubbelsaltet svafvelsyrlig koboltoxidul-ammoniumoxid har likaledes en från den vanliga afvikande formel. Dess abnorma sammansättning motsvaras emellertid af ett lika abnormt bildningssätt och afvikande egenskaper.

Eqivalentformeln för detta dubbelsalt är antagen att vara $K^2O,SO^2 + 3(ZnO,SO^2) + 7\frac{1}{2}aq.$ eller $K^2O,SO^2 + 3(ZnO,SO^2 + 2\frac{1}{2}aq.)$. Med afseende på det enkla zinksaltets vattenhalt äro uppgifterna olika. Fordos och Gélis⁹⁾ samt Muspratt¹⁾ och Koene²⁾ bestämma densamma till 2aq, Rammelsberg³⁾ deremot till $2\frac{1}{2}aq.$ Man torde emellertid utan betänkande kunna antaga den senare uppgiften såsom den säkraste, alldenstund Rammelsbergs arbeten både äro yngre och, efter allt utseende, omsorgsfullare och han dessutom med särskildt afseende på sina föregångares arbeten upprepat kristallvattenbestämningarna för såväl svafvelsyrlig zinkoxid, som ock för svafvelsyrlig manganoxidul, med afseende på hvilken samma motsägende uppgifter blifvit lemnade. Antaga vi således det enkla zinksaltets vattenhalt att vara $2\frac{1}{2}aq$ och tillämpa ofvannämnda regel, så erhålles vattenhalten hos dubbelsaltet $= 3 \times 2\frac{1}{2} = 7\frac{1}{2}aq.$ — Då nu analysernas resultat stå i ganska god öfverensstämmelse härmed, så finner man, att de såsom antagliga uppställda vattenhalterna för det enkla zinksaltet och för dubbelsaltet i fråga ömsesidigt stödja hvarandra. Natron-zinksaltets analys bidrager naturligtvis i väsentlig mån att bekräfta den här framställda meningen.

B. Föreningar innehållande kopplad svafvelsyrlighet.

Kopplingsbegreppets ställning i den äldre och nyare kemien är väsentligen olika. Detta förhållande är dock lätt förklarligt. Man ansåg fordom en kemisk förening i allmänhet karakteriserad af den afgjorda olikheten emellan den kemiska föreningens och de ingående beståndsdelarnas egenskaper. De kopplade föreningarna åter tillhörde en helt annan föreningsform. Såsom kopplade betecknade man nämligen föreningar, hvilka, med afseende på egenskaper, visade hufvudsaklig öfverensstämmelse med en af de ingående beståndsdelarna. I den äldre kemien måste således kopplingsbegreppet komma att intaga en ställning, motsatt begreppet af kemisk förening i vanlig bemärkelse. Ett helt annat blir förhållandet inom den nyare kemien. Sedan man numera, med tillhjälp af begreppet "elementernas mättningskapacitet",

⁹⁾ Ann. d. Chim. VIII.

¹⁾ Ann. der Ch. L.

²⁾ Berzelius Jahresber. XXIV.

³⁾ Pogg. Ann. LXVII.

bättre än förr kunnat förklara kropparnas inre konstitution, har man också kunnat förändra de förutnämnda båda begreppens inbördes ställning. De erhålla nu sin plats vid sidan af hvarandra, ty båda ega de sin gemensamma förklaring och anknytningspunkt i den atomistiska byggnaden. Kopplingsbegreppet har sålunda med det moderna uppfattningssättet väsentligen förändrat sin förr isolerade ställning, och häri ligger tydligen orsaken till den hos många yngre kemister synbara tendensen att helt och hållet förbise detsamma. Detta begrepp torde emellertid vara tillräckligt skarpt begränsadt för att kunna försvara sin plats inom vetenskapen.

I hvad fall som helst har den atomistiska förklaringen af de kopplade föreningarna i väsentlig mån bidragit till den nyare kemiens utveckling. Särskildt har prof. Blomstrand i "Die Chemie der Jetztzeit", genom ett konsekvent tillämpande af de atomistiska grundbegreppen på de kopplade föreningarna, framställt en stor del af dessa och i sammanhang dermed kopplingsbegreppet i ett nytt ljus. — Resultaten af prof. Blomstrands arbeten torde emellertid vara alltför bekanta för att här närmare behöfva påpekas. Jag vill derföre endast anmärka, att de i det följande beskrifna salternas konstitution är tolkad i enlighet med den utbildade kopplingsteorien, sådan den finnes framställd i ofvannämnda arbete.

Skillnaden emellan kemisk förening i vanlig bemärkelse och kopplad förening framträder måhända allra tydligast, då man, såsom vi i det föregående gjort, jämföra de normalt sammansatta amfidföreningarna med de motsvarande kopplade. Tänka vi för tillfället endast på svafvelsyrlighetens föreningar, så beteckna vi den förra gruppen af ämnen med den generella formeln $R.O.\overset{IV}{SO}.R$ och, i enlighet med den nämnda kopplingsteorien, den senare gruppen med formeln $R.O.\overset{VI}{SO^2}.R$. Dessa formler uttrycka ganska träffande de båda gruppernas olika kemiska egenskaper.

De förstnämnda föreningarna framhållas, genom formelns symmetriska byggnad, såsom sådana, i hvilka svaflet, om jag så får säga, lika mycket tillhör de båda ingående positiva radikalerna. Erfarenheten visar också detta vara fallet: båda radikalerna lemna i allmänhet lika lätt sin plats. Genom den indirekta bindningen emellan de ingående positiva radikalerna och svaflet utmärkes det jämförelsevis lösa sammanhanget dem emellan. Svaflets 4-atomighet antyder slutligen, att detsamma ännu såsom svafvelsyrlighet ingår i föreningen. Den lätta oxiderbarheten hos de svafvelsyrliga föreningarna af ifrågavarande art står också i full öfverensstämmelse härmed.

Egenskaperna hos den sistnämnda gruppen af föreningar motsvara lika fullständigt den för desamma uppställda generella formeln. Den åt ena sidan direkta och åt andra sidan indirekta bindningen emellan svaflet och de ingående positiva radi-

kalerna motsvaras af den olika styrka, med hvilken svaflet, i föreningar af denna art, binder de nämnda radikalerna. Svaflets 6-atomighet häntyder på den svårighet, med hvilken föreningarna oxideras och ställer desamma, på det hela taget, i ganska nära förhållande till svafvelsyrans. Den framstående styrkan hos de i föreningar af ifrågavarande art ingående negativa radikalerna står också i betydligt bättre öfverensstämmelse med det 6-atomiga, än med det 4-atomiga svaflets föreningar.

Den nu gjorda framställningen rör närmast de oorganiska svafvelsyrliga föreningarna. Förhållandena inom den organiska kemien lemna emellertid full bekräftelse deråt. Det är klart, att man, med fasthållande af båda de ofvannämnda formernas riktighet, måste medgifva möjligheten af tvenne isomera svafvelsyrliga föreningar och att de framställda åsigterna skulle vinna i sannolikhet just genom de båda isomera kropparnas tillvaro. Vi finna dem också framställda inom den organiska kemien, så rik på intressanta isomerier. Svafvelsyrlighetsetern ($\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}^2\text{H}^5$) och etylsulfonsyretern ($\text{C}^2\text{H}^5\cdot\text{O}\cdot\text{SO}^2\text{C}^2\text{H}^5$) äro tvenne väl kända och karakteriserade kroppar. Något tvifvel om deras isomeri kan icke komma i fråga. Den förres kokpunkt t. ex. ligger vid 160° , den senares vid 208° .

Sedan vi nu sökt påvisa berättigandet af de båda generella formlerna $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{O}\cdot\text{R}$ och $\text{R}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}^2\text{R}$ såsom uttryck för de olika hufvudgrupperna af svafvelsyrliga föreningar, skola vi tillse, hvilkendera af dem som bäst motsvarar de i det följande beskrifna salternas egenskaper.

Med den kunskap vi numera ega om de kopplade föreningarnas natur var det ganska antagligt, att svafvelsyrligheten skulle ingå föreningar af denna art. Såväl den organiska kemien, i de s. k. sulfonsyror, som den oorganiska, i talrika platina- och kopparsalter, har också visat riktigheten af ett sådant antagande. Åtskilliga af dessa kopplade föreningar voro redan från gammalt bekanta, fastän man, med de ofullständiga begrepp, man då ännu hade om kopplingen, till en början ej förmådde bedöma deras verkliga natur. De svafvelsyrliga föreningarna med platina och koppar hafva varit föremål för många och vidt omfattande undersökningar ⁴⁾. Deras sammansättning förefaller ofta vid första påseendet invecklad, men förklaras i allmänhet lätt i enlighet med den moderna kopplingsteorien,

Kobolt är redan från gammalt känd för sin förmåga att ingå kopplade föreningar. De talrika kopplade ammoniak- och salpetersyrlighetsföreningarna äro till-

⁴⁾ Liebig (Ann. d. Ch. u. Ph. XXIII), Böckmann (Berzelii Årsberättelse 1843), Litton och Schnedermann (Ann. d. Ch. u. Ph. XLII), Birnbaum (Ann. d. Ch. u. Ph. CLII), Lang (Om några nya platina-oxidulföreningar), Cleve (Öfvers. af K. Vet. Akad. handl. 1871) m. fl.

räckliga bevis härpå. Under sådana förhållanden kunde man redan på förhand taga för gifvet, att kobolt med svafvelsyrlighet skulle bilda föreningar af ifrågavarande art. Försök af GEUTHER ⁵⁾ hafva också visat, med hvilken ovanlig styrka dessa ämnen binda hvarandra. Han fann nämligen, att koboltoxid förmår utdrifva kali och natron ur deras föreningar med svafvelsyrlighet under samtidig bildning af ett "dubbelsalt" mellan svafvelsyrlig koboltoxid och svafvelsyrligt alkali. Det är antagligt, att ett föreningssträfvande af så abnorm styrka häntyder på en föreningsform, olik den vanliga, eller just på förhandenvaron af koppling. Geuther ingår emellertid icke på någon undersökning af frågan i detta afseende, utan framställer, såsom man naturligtvis i första hand bör komma att göra, de ofvannämnda föreningarna icke såsom kopplingar, utan som dubbelsalter, sammansatta enligt formlerna $\text{KO}, \text{SO}^2 + \text{Co}^2\text{O}^3, 2\frac{3}{4}\text{SO}^2$ och $\text{NaO}, \text{SO}^2 + \text{Co}^2\text{O}^3, 2\text{SO}^2$ ⁶⁾.

Såsom af den föregående redogörelsen för svafvelsyrliga dubbelsalter synes, ger koboltoxidul ett fullkomligt normalt sådant. — Vid beskrifningen på detta dubbelsalt anmärktes, att detsamma med stor häftighet oxideras i luften. Att denna oxidation icke rör svafvelsyrligheten, utan koboltoxidulen, är emellertid lätt insedt, ty saltet innehåller efter densamma fortfarande svafvelsyrlighet, men derjemte koboltoxid vid sidan af oxidulen. Den häftighet, med hvilken oxidationen försiggår, innebär tydligen ett nytt bevis på koboltens anmärkningsvärda egenskap, att, åtminstone under vissa förhållanden, med förkärlek såsom oxid binda svafvelsyrlighet.

I den beskrifning på svafvelsyrlig koboltoxidul, som lemnas af Rammelsberg och Muspratt i deras förutnämnda afhandlingar finnes ingenting, som antyder någon anmärkningsvärdare luftens inverkan på densamma. Deremot anmärker Schultze i sin redogörelse för de svafvelsyrliga dubbelsalterna af koboltoxidul med kali och natron, att dessa salter vid luftens inverkan särdeles lätt öfvergå till oxidsalter. Sammanställa vi dessa fakta med de ofvan i samma sak anförda, så vill det synas, som om svafvelsyrlighetens förening med koboltoxiden skulle förutsätta närvaron af en stark basisk oxid. Men verkar sålunda en basisk oxid predisponerande till bildandet af en kemisk förening emellan koboltoxid och svafvelsyrlighet, så bör också, i enlighet med predispositionsbegreppet, denna basiska oxid i den resulterande föreningen tänkas såsom ett för sig, i enlighet med motsatsens lag bundet vid det öfriga i före-

⁵⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. CXXVIII.

⁶⁾ Särskildt den förstnämnda af dessa formler förefaller onekligen något tvifvelaktig. Sannolikt hafva de undersökta ämnena icke varit rena oxidsalter, utan innehållit mekaniskt inblandadt oxidulsalt, hviket lätt förklarar analysernas något abnorma resultat. — Analyserna äro utförda af Schultze (Zeitschr. f. Chem. VIII. 1865).

ningen ingående såsom ett annat helt för sig. Så uppfattade blifva de ifrågavarande kobolttoxidsalterna att anse såsom kopplade föreningar, i hvilka koboltoxiden tillsammans med all svafvelsyrligheten utgör den elektronegativa beståndsdel. Ett sådant uppfattningssätt står också i särdeles god samklang med koboltens på andra områden kända benägenhet att bilda kopplade föreningar. Detta är saken, sådan den framställer sig med hufvudsaklig ledning af de äldre fakta och sedd från den gamla kopplingsteoriens ståndpunkt. — De nyare iakttagelserna bekräfta detta åskådningssätt.

Alla de i det följande beskrifna salterna innehålla som konstant koboltoxid och svafvelsyrlighet samt dessutom metalloxider, karakteristiska för de olika salterna. Uppfattade som normala dubbelsalter är deras generella formel $\overset{\text{VI}}{\text{R}}.\text{O}^6.(\text{SO})^6.\text{O}^6.\text{Co}$ (equiv. $3(\text{RO},\text{SO}^2)+\text{CoO}^3,3\text{SO}^2$); uppfattade som kopplade föreningar blir samma formel $\overset{\text{VI}}{\text{R}}.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6.\text{Co}$. I båda formlerna utmärker $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$ summan af de vexlande positiva radikalerna. Det är i enlighet med den sistnämnda formeln, som de ifrågavarande salternas konstitution blifvit tolkad, och jag vill i korthet omnämna skälen, — de redan anförda obereknade, — för denna kopplingsformels antaglighet.

Det salt, som utgjort utgångspunkten för de öfrigas framställning innehåller i platsen för den generella formeln $\overset{\text{VI}}{\text{R}}.\text{Am}^2\overset{\text{II}}{\text{Co}}^2$. I fint fördelat, fuktigt tillstånd är detsamma lösligt i starka syror. Vore nu saltet ett normalt dubbelsalt, så skulle dess sammansättning vid den starka syrans inverkan i grund förstöras. Att sådant i detta fall icke är förhållandet är emellertid lätt insedt. Ty om man till den mörkbruna lösning, som erhålles, sätter t. ex. klorbarium, så afsätter sig en rödgul fällning, hvilken visat sig vara sammansatt analogt med det ursprungliga saltet, med den skillnad likväl, att här ingår Ba^3 i stället för det ursprungliga saltets $\text{Am}^2\overset{\text{II}}{\text{Co}}^2$. Genom att till den sura mörkbruna lösningen sätta t. ex. klorcalcium eller salpetersyrad vismutoxid, kan man erhålla motsvarande kalk- och vismutsalter, innehållande resp. Ca^3 och Bi^2 i stället för den generella formeln $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$. Man kan sålunda utan svårighet öfverflytta kvantiteten, venster om det för båda de generella formlerna gemensamma O^6 , ur den ena föreningen i den andra. Men är detta faktiskt och det dessutom är bekant, att kriterium på radikal just är förmåga att lätt och utan sönderdelning öfvergå ur den ena föreningsformen i den andra, så måste, i öfverensstämmelse härmed, den nämnda kvantiteten uppträda som radikal, som ett sammanhängande helt i de ifrågavarande föreningarna. Är åter detta förhållandet, så bör man, af skäl, som redan i det föregående blifvit nämnda, föredraga den af de

båda generella formlerna, som blifvit betecknad såsom kopplingsformel. Denna formel framhåller nämligen, genom den deri uttryckta direkta anlagringen af svafvel vid kobolt, det fasta sammanhanget emellan dessa båda element.

Af den föregående framställningen synes, att de ifrågavarande svafvelsyrliga föreningarna i sitt förhållande till syror visa från de vanliga temligen hjert afstic-kande egenskaper. Detta framgår också deraf, att bland de nämnda salterna de, hvilka innehålla barium eller tung metall såsom positiv radikal, till och med i sitt ursprungliga fint fördelade tillstånd icke nämnvärdt angripas af kall rykande salpeter-syra och först vid kokning med densamma jemförelsevis långsamt oxideras. Tor-kade äro de naturligtvis ännu svårangripligare af detta oxidationsmedel. Denna märkvärdiga beständighet mot starka syror och oxidationsmedel påminner onekligen mera om det 6-atomiga, än om det 4-atomiga svaflets föreningar och häntyder sålunda på en sammansättning i enlighet med den sistnämnda af de uppställda gene-rella formlerna.

Anse vi nu denna kopplingsformel konstaterad, så framställer sig den frågan: huru skall man uppfatta de ofvannämnda starka syrornas inverkan på det ursprungliga saltet? Svaret på denna fråga torde icke vara lätt att finna. Det enklaste vore utan tvifvel att tänka sig reaktionen hufvudsakligen förlöpa på följande sätt: $\text{Co}^2\text{Am}^2.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co} + 6\text{HCl} = \text{H}^6.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co} + 2\text{AmCl} + 2\text{CoCl}^2$. Vid den derpå följande behandlingen med t. ex. klorbarium skulle naturligtvis under bildning af $\text{Ba}^3.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co}$, 6HCl frigöras. Detta uppfattningssätt står onekligen i bästa öfver-ensstämmelse med den för de ifrågavarande föreningarna antagna konstitutionen och motsäges icke väsentligen deraf, att svafvelsyrlighet alltid utvecklas vid det ur-sprungliga saltets behandling med syra och deraf, att jag icke lyckats framställa det hypotetiska syrehydratet $\text{H}^6.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co}$ i isolerad form. Svafvelsyrlighetsutveck-lingen åtminstone behöfver blott bevisa en delvis sönderdelning af syran.

Utom det nu nämnda uppfattningssättet af en stark syras inverkan på det ur-sprungliga saltet, skulle flera andra kunna vara möjliga. Så t. ex. vore det tänkbart, att syran verkade hufvudsakligen såsom mekaniskt lösningsmedel. För ett sådant uppfattningssätt talar möjligen det förhållandet, att saltet är lösligt i starkt svafvel-syrlighetsvatten, således under förhållanden, då någon egentlig sönderdelning icke kan antagas. — Hvilken förklaring på den ifrågavarande reaktionen, som är den rätta, torde emellertid blifva svårt att afgöra. Den förstnämnda är dock, som sagdt, den, som bäst öfverensstämmer med den för salterna antagna konstitutionen. Jag skulle för korthets skull vilja benämna den, i enlighet med detta uppfattningssätt uppställda, hypotetiska syran $\text{H}^6.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co}$ *Kobolt-svafvelsyrlighet*, utan afseende på, huru-

vida densamma existerar i fri form eller ej. Hon förekommer ju dock i ganska talrika salter. För öfrigt kan naturligtvis icke en syras oförmåga att existera i fri form vara något afgörande bevis för dess icke-existens.

I sammanhang härmed vill jag med några ord omnämna de försök, som blifvit gjorda, att framställa koboltsvafvelsyrligheten i isolerad form. Till utgångspunkt för desamma har jag valt silfversaltet. Behandlas detta salt med klorvätesyra, så erhålles, under afskiljande af klorsilfver, en brun lösning, som dock luktar af svafvelsyrlighet, antydande sålunda en åtminstone delvis sönderdelning af syran. Afdunstas den bruna lösningen, så erhålles en kropp, som att döma af dess oxidulhalt hufvudsakligen tyckes bestå af det under VI beskrifna koboltoxidulsaltet. Detta salt uppkommer också om lösningen försättes med alkohol. Koboltoxidulen bildas naturligtvis genom den fria svafvelsyrlighetens inverkan på koboltoxiden. Behandlas silfversaltet, uppslammadt i vatten, med vätesvafva, så erhålles en likadan, af svafvelsyrlighet luktande, lösning som i föregående fall. Den fria svafvelsyrlighetens förekomst i den sistnämnda lösningen häntyder möjligen på, att koboltsvafvelsyrligheten icke sönderdelas i samma ögonblick, som hon blifvit frigjord. I sådant fall torde nämligen svafvelsyrligheten hafva reducerats af vätesvafvan. — Först sedan allt silfret är utfälldt reduceras koboltoxiden till oxidul.

De koboltsvafvelsyrliga salterna äro i allmänhet olösliga eller åtminstone mycket svårösliga i vatten. Synnerligast äro salterna med barium och tung metall utmärkta för sin olöslighet. De uppträda vanligen i form af amorfa, voluminösa fällningar. Deras beständighet mot vatten är emellertid i flera fall icke särdeles stor. Detta senare gäller i första rummet det ursprungliga ammoniumsaltet, hvilket, vid behandling med vatten, undergår en ganska väsentlig förändring.

Salternas sammansättning är i hög grad vexlande. Förhållandena vid deras uppkomst äro ofta så lika, att jag icke på förhand kunnat afgöra hvilket af de möjliga salterna, som skulle bildas. Sådant är förhållandet med t. ex. silfversaltet. Det först erhållna var af sammansättningen $\text{Ag}^6.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co}$. Vid förnyade försök erhöles ett salt, sammansatt enligt formeln $\text{Ag}^4\text{Co}.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co}$, utan att jag förmår bestämma de närmare villkoren för de olika salternas uppkomst. Ofta erhåller man produkter, som tydligen visa sig såsom blandningar af olika salter och ett åtskiljande af desamma, då de samtidigt bildas, omöjliggöres af den fullständigt amorfa form, i hvilken de vanligtvis uppträda, och deras öfverensstämmande kemiska egenskaper.

Men sjelfva denna vexling står dock i öfverensstämmelse med den för salterna antagna konstitutionen. Deras generella formel $\text{R}.\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co}$ fastställer nämligen som vilkor för de ingående positiva radikalerna endast det, att deras sammanlagda mättningskapacitet skall uttryckas med talet 6, men medgifver inom denna gräns en nästan godtycklig vexling. Vid framställningen af de olika salterna enligt den metod, jag följt, hafva alltid flera positiva radikaler varit närvarande. Jag har nämligen utgått från lösningen i saltsyra eller salpetersyra af ammoniumoxid-koboltoxidulsaltet, beskrifvet under N:o 4. I denna lösning har sålunda de positiva radikalerna Am och Co redan förefunnits och härtill kommer den positiva radikalen i det salt, hvars framställning åsyftats. Att under sådana förhållanden båda eller en af de förstnämnda radikalerna ingå tillsammans med den sistnämnda i det uppkommande saltet, kan naturligtvis icke på något sätt stå i strid med den antagna uppfattningen af de ifrågavarande salternas sammansättning.

Med afseende på salternas analys vill jag anmärka, att i några fall endast relativa analyser blifvit utförda. Då sådana analyser enklare och med mindre materiel kunnat utföras, och salternas yttre form dessutom gjort tydligt, att den möjliga vattenhalten hos desamma varit af mycket underordnad intresse, har jag trots icke mycket vara att vinna med absolut analys. — Vattenhalten hos de flesta salterna är i ganska hög grad beroende af yttre omständigheter och sålunda föga karakteristisk. Jag har därför ansett lämpligast att i allmänhet beräkna salternas formler utan afseende på densamma. — Uppställningen af analyserna är gjord i enlighet med den för salterna antagna generella formeln. Kobolten likasom de ingående positiva radikalerna hafva sålunda blifvit beräknade såsom metaller och svafvelsyrligheten såsom SO^2 . Det amfogen O^6 har för enkelhets skull blifvit beräknadt ur den funna mängden af SO^2 , fastän det måhända egentligare hade beräknats ur de positiva radikalerna.

I. Koboltsvafvelsyrlig ammoniumoxid-koboltoxidul N:o 1.



Detta salt, som utgjort utgångspunkten för de öfrigas beredning, framställes på följande sätt. Man försätter en conc. lösning af ett koboltoxidulsalt, helst koboltklorur eller ättiksyrad koboltoxidul, med klorammonium och ammoniak i öfverskott och utsätter den klara lösningen för luftens inverkan, tills färgen på densamma, ge-

nom oxidation, öfvergått till djupt mörkbrun ⁷⁾). Nu inleder man svafvelsyrlighet, till dess vätskan äfven efter omskakning luktar tydligt deraf. Under tiden har emellertid afsatt sig ett gult, otydligt kristalliniskt ämne, hvilket just är det ifrågavarande saltet. Den mängd salt, som erhålles, är högeligen beroende af oxidationsgraden hos den ammoniakaliska lösningen. Vid alltför liten oxidation afsätter sig vid neutralisering med svafvelsyrlighet hufvudsakligen det förut beskrifna koboltoxidul dubbelsaltet, hvilket visserligen är lösligt i öfverskott af svafvelsyrlighet, men hvilket dock, afsatt ur en någorlunda conc. lösning, kan delvis qvarstanna i olöst form. Vid långt drifven oxidation erhålles obetydlig eller alls ingen fällning. Saltets uppkomst förutsätter, såsom dess sammansättning utvisar, närvaron af en ganska betydlig mängd koboltoxidul.

Saltet i fråga är, som i den allmänna redogörelsen nämndes, icke särdeles beständigt vid behandling med vatten. Det sönderdelas, som jag har skäl att antaga, vid inverkan deraf, i lösliga sura och olösliga basiska salter, innehållande Am och Co^{II} i vexlande mängder. Att saltet efter långvarig behandling med vatten innehåller koboltoxidul i öfverskott bevisas bland annat deraf, att detsamma under sådana förhållanden svärtas i luften, tillfölje af den öfverskjutande koboltoxidulens öfvergång till koboltoxid, en oxidation, som jag aldrig kunnat iakttaga hos det nyberedda eller med endast litet vatten behandlade saltet. Äfven ammoniumoxidhalten hos det genom behandling med vatten bildade basiska saltet är ganska betydligt högre än hos det ursprungliga. Tillfölje af vattnets nämnda sönderdelande inflytande måste man, försåvidt ändamålet är att erhålla saltet i ren form, uttvätta detsamma med svafvelsyrlighetshaltigt vatten, i hvilket det visserligen är i någon mån lösligt, men icke sönderdelbart. Åsyftar man deremot endast att erhålla råmaterial till de öfriga salternas beredning, har man skäl att föredraga uttvättning med vatten, alldenstund det på sådant sätt erhållna saltet är lättlösligare i syror. — Med afseende på saltets egenskaper har redan förut blifvit omnämndt, att detsamma är lösligt i starka syror. Det är också lösligt i starkt svafvelsyrlighetsvatten. Lemnas det att stå tillsammans med sin svafvelsyrlighetshaltiga moderlut, så förlorar det, antagligen genom förändring af den yttre formen, i någon mån denna sin egenskap. Om det med vatten delvis eller fullständigt uttvättade saltet försättes med jemnt så mycket salt-

⁷⁾ Bäst förfar man på följande sätt: ungefär lika delar af koboltoxidulsaltet och klorammonium upplösas i den minsta möjliga mängd vatten och lösningen försättes med ammoniak i stort öfverskott. Den lämpliga graden af oxidation erhålles vanligen, om man filtrerar den ammoniakaliska lösningen.

syra, som behöfves för dess upplösning, och den sura lösningen lemnas åt sig sjelf, så afsätter densamma ett brunt, kristalliniskt ämne, hvars sammansättning visat sig vara densamma som det ursprungliga saltets ⁸⁾). Ammoniumbestämningarna på det-samma hafva dock utfallit något för höga, hvilket lätt kan förklaras såsom beroende på inblandning af det under N:o 2 beskrifna saltet.

Lösningen i saltsyra eller salpetersyra öfvergår, lemnadt åt sig sjelf, så småningom till oxidulsalt.

Resultatet af analyserna är följande:

Anal. I: 0,576 gr. af saltet gaf 0,784 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,362 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,215 gr. SO^2 och 0,138 gr. Co. Ur SO^2 -mängden beräknas $\text{O}^6 = 0,054$ gr. 0,310 gr. gaf 0,033 gr. AmCl, motsvarande 0,0111 gr. Am.

Anal. II: 0,572 gr. af saltet gaf 0,783 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,215 gr. SO^2 . Ur SO^2 beräknas $\text{O}^6 = 0,054$ gr. 0,334 gr. gaf 0,205 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,078 gr. Co. 0,714 gr. gaf 0,085 gr. AmCl, motsvarande 0,0286 gr. Am.

Räknas förlusten såsom vatten blir fördenskull saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
2Am	36,00	3,58	3,58	4,01	3,79
4Co	236,00	23,51	23,96	23,35	23,66
6 SO^2	384,00	38,25	37,33	37,59	37,46
6O	96,00	9,56	9,38	9,44	9,41
14 H^2O	252,00	25,10	25,75	25,61	25,68
	1004,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Detta salt står måhända icke så särdeles långt ifrån några af Künzel ⁹⁾) framställda svafvelsyrliga koboltiaksalter med särdeles låg ammoniakhalt t. ex. svafvelsyrlig biaminkoboltsequioxid med equivalentformeln $\text{Co}^2\text{O}^3 + 2\text{NH}^3 + 3\text{SO}^2 + 5\text{HO}$. Man finner nämligen, att det ofvan beskrifna saltet, med antagande af att all kobolten

⁸⁾ Förloppet vid saltets utfällning kan tänkas på följande sätt: vid tillsats af saltsyra utvecklas, såsom ofvan blifvit nämnt, svafvelsyrlighet, i hvilken det ursprungliga saltet är lösligt. Då nu saltsyra tillsättes i jemnt så stor mängd, som fordras till saltets upplösning, så måste i den lösning, som erhålles, det ursprungliga saltet förekomma dels löst af saltsyra och dels af svafvelsyrlighet. Om nu svafvelsyrligheten lemnas tillfälle att bortdunsta, så utfaller den del af saltet, som varit löst i denna syra.

⁹⁾ Chem. Centralbl. 1858.

inginge i detsamma såsom oxid, skulle kunna uppfattas såsom svafvelsyrlig monamin-koboltsesquioxid. Dess reaktioner och bildningssätt äfvensom tillvaron af det under N:o 2 beskrifna saltet göra emellertid det antagna uppfattningssättet af detsamma till det utan fråga sannolikaste.

II. Koboltsvafvelsyrlig ammoniumoxid-koboltoxidul N:o 2.



Detta salt erhålles någon gång ur moderluten efter det föregående saltet ¹⁾. Tillfölje af dess ringa koboltoxidulhalt bör det erhållas ur en jemförelsevis oxidulfattig, d. v. s. starkt oxiderad, koboltlösning, och detta bekräftas också af erfarenheten. Säkrast erhålles det, om en starkt oxiderad ammoniakalisk lösning af salpetersyrad koboltoxidul och salpetersyrad (eller kolsyrad) ammoniumoxid öfvermättas med svafvelsyrlighet i stort öfverskott ²⁾. Ur lösningen utkristalliserar efter någon tid det ifrågavarande saltet. Har vid neutraliseringen med svafvelsyrlighet lösningen utfällt något af saltet N:o 4,

¹⁾ Neutraliseras moderluten efter N:o 1 med ammoniak, så utkristalliserar derur ett koboltoxiduldubbelsalt af formeln $\frac{\text{AmO.SO.O.Co.O}}{\text{AmO.SO.O.Co.O}}\text{SO}(\text{Am}^2\text{O},\text{SO}^2 + 2(\text{CoO},\text{SO}^2) + 11\text{aq})$ jemte ett oxidsalt af, som det synes, invecklad sammansättning. Det förra saltets sammansättning är afvikande från den vanliga. Också dess egenskaper framställa det som ett undantag. Det kristalliserar i långa gulröda nålar, hvilkas färg mera påminna om ett koboltoxid- än oxidul-salt. Behandladt med svafvelsyrlighet eller svafvelsyrlig ammoniumoxid synes det lätt öfvergå till det förut beskrifna, mera normalt sammansatta koboltoxiduldubbelsaltet.

Analysernas resultat är följande:

Anal. I: 0,482 gr. af saltet gaf 0,570 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,157 gr. SO^2 , 0,428 gr. gaf 0,225 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,109 gr. CoO; 0,470 gr. gaf 0,085 gr. AmCl, motsvarande 0,041 gr. Am^2O .

Anal. II: 0,432 gr. af saltet gaf 0,510 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,226 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,140 gr. SO^2 och 0,109 gr. CoO.

Procentiska sammansättningen blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. Anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
Am^2O	52,00	8,78	8,72		8,72
3SO^2	192,00	32,43	32,57	32,41	32,49
2CoO	150,00	25,34	25,47	25,23	25,35
$11\text{H}^2\text{O}$	198,00	33,45	33,24		33,44
	592,00	100,00	100,00		100,00

²⁾ På hvad sätt salpetersyran inverkar på reaktionen kan jag icke med säkerhet afgöra. Möjligen öfvergår densamma genom svafvelsyrlighetens reducerande inverkan till salpetersyrlighet, hvilken genom oxidation af koboltoxidulen kan höja lösningens oxidhalt.

kan man lemna detta utan afseende, alldenstund den möjligen bildade fällningen delvis eller helt och hållet upplöses vid utkristalliseringen af N:o 2. Saltet i fråga kristalliserar i små, bruna, särdeles skarpt utbildade, rhombiska kristaller. — Fint fördeladt är det, likasom N:o 4, lösligt i starka syror. Den sura lösningen af detta salt ger reaktioner, fullkomligt öfverensstämmande med det föregående saltets.

Anal. I: 0,204 gr. af saltet gaf 0,325 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,089 gr. SO^2 . Ur SO^2 beräknas $\text{O}^6 = 0,022$ gr. 0,492 gr. gaf 0,400 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,038 gr. Co. 0,384 gr. gaf 0,092 gr. AmCl , motsvarande 0,034 gr. Am.

Anal. II: 0,297 gr. af saltet gaf 0,468 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,459 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,129 gr. SO^2 och 0,064 gr. Co.

Om förlusten räknas såsom vatten, blir saltets procentiska sammansättning sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
4Am	72,00	8,25	8,44		8,44
3Co	177,00	20,27	19,79	20,54	20,17
6 SO^2	384,00	43,99	43,63	43,43	43,53
6O	96,00	11,00	10,78		10,78
8 H^2O	144,00	16,49	17,66		17,38
	873,00	100,00	100,00		100,00

III. Koboltvafvelsyrlig kali-koboltoxidul.



Om man till lösningen i saltsyra af N:o 4 sätter utspädd kalilut, tills lösningen reagerar endast svagt surt, så erhålles en gulbrun, otydligt kristallinisk, fällning, som visat sig vara ett salt af ofvanstående sammansättning. Resultatet af två på detsamma utförda relativa analyser är följande:

Anal. I: En portion af saltet gaf 1,445 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,487 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,367 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,397 gr. SO^2 , 0,185 gr. Co och 0,165 gr. K. Ur SO^2 -mängden beräknas $\text{O}^6 = 0,099$ gr. Summa: 0,846 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf 1,244 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,413 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,307 gr. $\text{K}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,342 gr. SO^2 , 0,157 gr. Co och 0,138 gr. K. Ur SO^2 beräknas $\text{O}^6 = 0,085$ gr. Summa: 0,722 gr.

Saltets procentiska sammansättning blir sålunda:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
4K	156,44	49,23	49,50	49,44	49,30
3Co	177,00	21,76	21,87	21,75	21,81
6SO ²	384,00	47,21	46,93	47,37	47,15
6O	96,00	11,80	11,70	11,77	11,74
	<u>813,44</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

I sammanhang med redogörelsen för detta salt vill jag omnämna, att också ett koboltsvafvelsyrligt natronsalt existerar. Det framställes genom att till den saltsura lösningen ur N:o 4 sätta ättiksyradt natron i öfverskott. Det har visat sig högst obeständigt vid behandling med vatten, och dess sammansättning har derför icke kunnat bestämmas. Försök att erhålla det rent genom uttvättning med utspädd ättiksyra hafva äfvenledes misslyckats.

IV. Koboltsvafvelsyrlig baryt.



Klorbarium förorsakar i den saltsura lösningen af saltet N:o 1 en gulröd, voluminös fällning, som visat sig vara ett salt af ofvanstående sammansättning. Öfverskott af saltsyra har intet inflytande på saltets bildning. — Det är vid vanlig temperatur så godt som oangripligt af syror, till och med af svafvelsyra. Vid kokning dermed sönderdelas det i svafvelsyrad baryt och koboltoxidulsalt. I fuktigt tillstånd synes det något känsligt för ljusets inverkan. Saltets olöslighet skulle möjligen kunna komma till nytta inom analytiska kemien.

Anal. I: 0,651 gr. af saltet gaf, efter oxidation med rykande salpetersyra, 0,361 gr. Ba.O².SO². Filtratet gaf ytterligare 0,374 gr. Ba.O².SO² (summa 0,735 gr.) och 0,178 gr. Co.O².SO². Ur dessa data beräknas Ba = 0,212 gr., SO² = 0,202 gr., Co = 0,068 gr. och O⁶ = 0,050 gr. Summa: 0,532 gr. Vattenhalten (förlust) = 0,119 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf, efter oxidation med rykande salpetersyra, 0,236 gr. Ba.O².SO². Filtratet gaf ytterligare 0,252 gr. Ba.O².SO² (summa 0,488 gr.) och 0,125 gr. Co.O².SO². Ur dessa data beräknas Ba = 0,139, gr., SO² = 0,134 gr., Co = 0,048 gr. och O⁶ = 0,034 gr. Summa: 0,355 gr.

Anal. III: En portion af saltet gaf, efter oxidation med rykande salpetersyra, 0,416 gr. Ba.O².SO². Filtratet gaf ytterligare 0,419 gr. Ba.O².SO² (summa 0,835 gr.) och 0,190 gr. Co.O².SO². Ur dessa data beräknas Ba = 0,245 gr., SO² = 0,229 gr., Co = 0,072 gr. och O⁶ = 0,057 gr. Summa: 0,603 gr.

Beräknad på vattenfritt salt blir sålunda procentiska sammansättningen:

Enl. beräkn.			Enl. anal.			
	Atomvigt		1	2	3	Medium
3Ba	444,00	40,73	39,85	39,15	40,63	39,88
6SO ²	384,00	38,06	37,97	37,75	37,98	37,90
2Co	448,00	44,70	42,78	43,52	44,94	42,74
6O	96,00	9,51	9,40	9,58	9,45	9,48
	<u>1009,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Det till anal. I använda saltet innehöll, om förlusten räknas såsom vatten, 18,28 proc. H²O. Ett direkt försök gaf 17,22 proc., motsvarande 12 mol.

Utan tvifvel gifvas barytsalter af annan sammansättning. Åtminstone har jag ofta, med användande af samma framställningsmetod, som för det nu beskrifna saltet, erhållit produkter med betydligt lägre bariumhalt.

V. Koboltsvafvelsyrlig kalk.



Detta salt afsätter sig som en gul, voluminös fällning om den saltsura lösningen af No 4 försattes med klorcalcium. Saltet afskiljes, äfven om saltsyra är närvarande i ganska stort öfverskott. Man måste endast under sådana förhållanden tillse, att lösningen blir tillräckligt utspädd.

Med afseende på utförandet af analyserna vill jag anmärka, att, sedan saltet blifvit oxideradt med rykande salpetersyra och den öfverskjutande syran afdunstad, har den återstående svafvelsyrade koboltoxidulen och svafvelsyrade kalken blifvit åtskilda genom behandling med måttligt stark sprit. Visserligen har derigenom, såsom också analyserna antyda, den svafvelsyrade koboltoxidulen blifvit förorenad genom ett spår af kalk, men så obetydligt, att det icke kunnat störande inverka på analysernas resultat.

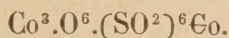
Anal. I: En portion af saltet gaf, efter oxidation med rykande salpetersyra, 0,242 gr. Ca.O².SO². Filtratet gaf 0,460 gr. Ba.O².SO² och 0,187 gr. Co.O².SO². Ur dessa data beräknas Ca = 0,074 g., SO² = 0,240 gr., Co = 0,071 gr. och O⁶ = 0,060. Summa: 0,442 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf, efter oxidation med rykande salpetersyra, 0,220 gr. Ca.O².SO². Filtratet gaf 0,449 gr. Ba.O².SO² och 0,169 gr. Co.O².SO². Häraf beräknas Ca = 0,065 gr., SO² = 0,249 gr., Co = 0,064 gr. och O⁶ = 0,055 gr. Summa: 0,403 gr.

Procentiska sammansättningen blir fördenskull:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
3Ca	120,00	16,74	16,06	16,13	16,10
6SO ²	384,00	53,48	54,30	54,34	54,32
2Co	118,00	16,44	16,06	15,88	15,97
6O	96,00	13,37	13,58	13,65	13,64
	<u>718,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

VI. Koboltsvafvelsyrlig koboltoxidul.



Ett salt af denna sammansättning uppkommer, då man försätter den saltsura lösningen af N:o 1 med alkohol. Det afskiljer sig i gula, voluminösa flockar. Samma salt synes utfällas af alkohol ur den bruna lösning, som erhålles, vid silfversaltets behandling med saltsyra. En ringa ammoniakhalt (1,56 proc.) hos det undersökta saltet kan utan fråga betraktas såsom mekanisk inblandning.

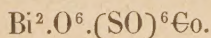
Anal. I: En portion af saltet gaf 0,695 gr. Ba.O².SO² och 0,367 gr. Co.O².SO², motsvarande 0,191 gr. SO² och 0,140 gr. Co. Ur SO²-mängden beräknas O⁶ = 0,048. Summa: 0,379 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf 0,349 gr. Ba.O².SO² och 0,188 gr. Co.O².SO², motsvarande 0,096 gr. SO² och 0,072 gr. Co. Ur SO² beräknas O⁶ = 0,024 gr. Summa: 0,192 gr.

Sålunda blir saltets procentiska sammansättning:

	Enl. beräkn.		Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
5Co	295,00	38,06	36,94	37,50	37,22
6SO ²	384,00	49,55	50,40	50,00	50,20
6O	96,00	12,39	12,66	12,50	12,58
	<u>775,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

VII. Koboltsvafvelsyrlig vismutoxid.



Detta salt uppkommer, som en gulröd, voluminös fällning, om lösningen i saltsyra eller salpetersyra af N:o 1 försattes med salpetersyrad vismutoxid. Öfverskott af

syra hindrar icke utfällningen, försåvidt man drager försorg om tillräcklig utspädning. Saltet uttvättas på filtrum med salpetersyrehaltigt vatten.

Anal. I: 0,554 gr. af saltet gaf 0,542 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,469 gr. Bi^2O^3 och 0,426 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,444 gr. SO^2 , 0,452 gr. Bi och 0,048 gr. Co. Ur SO^2 -mängden beräknas $\text{O}^6 = 0,035$ gr. Summa: 0,376 gr. Vattenhalten (förlust) = 0,175 gr.

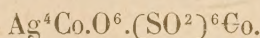
Anal. II: En portion af saltet gaf 1,340 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, 0,477 gr. Bi^2O^3 och 0,334 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,368 gr. SO^2 , 0,428 gr. Bi och 0,426 gr. Co. Ur SO^2 beräknas $\text{O}^6 = 0,092$ gr. Summa: 1,014 gr.

Oafsedt vattenhalten blir sålunda saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
	Atomvigt		1	2	Medium
2Bi	446,00	44,02	40,42	42,24	44,32
6 SO^2	384,00	37,87	37,50	36,29	36,89
2Co	118,00	11,64	12,77	12,43	12,60
6O	96,00	9,47	9,34	9,07	9,19
	1044,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Det till anal. I använda saltet innehöll, då förlusten räknas såsom vatten 34,76 proc. H^2O , motsvarande 27 mol. Ett direkt försök gaf 32,53 proc.

VIII. Koboltsvafvelsyrlig silfveroxid-koboltoxidul ³⁾.



Om man till den salpetersura lösningen af N:o 4 sätter salpetersyrad silfveroxid, så bildas en gulröd, fullkomligt amorf, fällning, som i allmänhet visat sig vara

³⁾ Såsom redan i det föregående blifvit antydt gifves ett koboltsvafvelsyrligt silfversalt af formeln $\text{Ag}^6\text{O}^6.(\text{SO}^2)^6\text{Co.}$ De närmare villkoren för dess uppkomst kan jag emellertid ej uppgifva. Man erhåller det någon gång under, som det synes, samma förhållanden som det ofvan beskrifna saltet. Öfverskott af salpetersyra och salpetersyrad silfveroxid kunna dock anses såsom nödvändiga villkor för dess bildning. Dess egenskaper öfverensstämma fullständigt med det förut angifna saltets.

Resultaten af två på detsamma utförda relativa analyser äro följande:

Anal. I: En portion af saltet gaf 0,245 gr. AgCl, 0,392 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,103 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,184 gr. Ag, 0,108 gr. SO^2 , 0,039 gr. Co och 0,027 gr. O^6 . Summa: 0,358 gr.

Anal. II: En portion af saltet gaf 0,366 gr. AgCl, 0,588 gr. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$ och 0,146 gr. $\text{Co.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 0,276 gr. Ag, 0,162 gr. SO^2 , 0,056 gr. Co och 0,041 gr. O^6 . Summa: 0,535 gr.

sammansatt enligt ofvanstående formel. Saltet är under vanliga förhållanden oangripligt af salpetersyra. Af saltsyra och vätesvafva utfälles silfret, om saltet, uppslammadt i vatten, behandlas med dessa agentier, och en brun, af svafvelsyrlighet luktande, lösning uppkommer, hvars reaktioner vi i det föregående (sid. 23) omnämt. Dess vattenhalt har visat sig jemförelsevis konstant. Jag vill dock icke anförä densamma såsom särdeles karakteristisk.

Anal. I: 0,586 gr. af saltet gaf 0,266 gr. AgCl, 0,652 gr. Ba.O².SO² och 0,224 gr. Co.O².SO², motsvarande 0,200 gr. Ag, 0,479 gr. SO², 0,084 gr. Co och 0,045 gr. O⁶. Summa: 0,508 gr. H²O (förlust) = 0,078 gr.

Anal. II: 0,496 gr. af saltet gaf 0,222 gr. AgCl, 0,548 gr. Ba.O².SO² och 0,194 gr. Co.O².SO², motsvarande 0,467 gr. Ag, 0,451 gr. SO², 0,073 gr. Co och 0,038 gr. O⁶. Summa: 0,429 gr. H²O (förlust) = 0,067 gr.

Beräknad på vattenfritt salt blir sålunda procentiska sammansättningen:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt			1	2	Medium
4Ag	434,88	39,66	39,37	38,93	39,15
6SO ²	384,00	35,27	35,24	35,20	35,22
3Co	477,00	46,25	46,53	47,04	46,77
6O	96,00	8,82	8,86	8,86	8,86
	1088,88	100,00	100,00	100,00	100,00

Enligt analyserna innehåller saltet, då förlusten räknas såsom vatten i medeltal 43,44 proc. H²O, motsvarande ungefär 9 mol. Tvenne direkta försök gäfvö såsom medium 43,07 proc.

Sålunda blir saltets procentiska sammansättning:

Enl. beräkn.			Enl. anal.		
Atomvigt			1	2	Medium
6Ag	647,82	52,00	51,40	51,59	51,50
6SO ²	384,00	30,82	30,17	30,28	30,22
2Co	118,00	9,47	10,89	10,47	10,68
6O	96,00	7,71	7,54	7,66	7,60
	1245,82	100,00	100,00	100,00	100,00

Utom de nu beskrifna koboltsvafvelsyrliga salterna gifvas utan tvifvel ännu många, hvilka torde vara förtjenta af uppmärksamhet. Särskildt vill jag omnämna tillvaron af ett kristalliserande tennoxidulsalt, som uppkommer då den saltsura lösningen af N:o 4 försättes med tennklorur. Det kristalliserar i särdeles skarpt utbildade, mikroskopiska tetraëdrar. Jag har emellertid endast erhållit det i så ringa mängd, att några qvantitativa bestämningar på detsamma icke varit möjliga.

